

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11080259 A

(43) Date of publication of application: 26.03.89

(51) Int. Cl

C08F 10/02  
B29C 49/00  
B65D 1/09  
C08L 23/04  
C08L 23/08  
// B29K 23:00  
B29L 22:00

(21) Application number: 09245217

(71) Applicant: TOSOH CORP

(22) Date of filing: 10.09.87

(72) Inventor: KANAZAWA HIDEKI  
OGUSU TATSUHIKO

(54) POLYETHYLENE RESIN FOR LARGE  
BLOW-MOLDED PRODUCT, ITS PRODUCTION  
AND LARGE BLOW-MOLDED CONTAINER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin desirable for blow-molding large cans for industrial chemicals and containers for use in container trucks or trains by selecting a polyethylene resin specified in a density, a melt flow rate, a molecular weight distribution, a melt tension, a content of boiling n-hexane extractibles and an environmental stress cracking time.

SOLUTION: A polyethylene is selected which has a

density of 0.94-0.97 g/cm<sup>3</sup> (JIS K6760-1981), a melt flow rate of 1-15 g/10 min (HLMFR) (JIS K7210-1976, condition 7, at 190°C under a load of 21.6 kg), a weight-average molecular weight/number-average molecular weight (GPC) of 8-15 and a melt tension(MT) of 15-65 g (at 190°C), satisfying the relationship:  $\log MT \leq -0.455 \times \log HLMFR + 1.64$  and having a content of boiling n-hexane extractibles of 0.2 wt.% or below and an environmental stress cracking resistance time of 350 hr or above. A large molding made from this resin has excellent low-temperature drop strength and good skin and is capable of long repeated use.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

Requested Patent: WO0123446A1

Title:

POLYETHYLENE MOULDING COMPOUND WITH AN IMPROVED  
ESCR/STIFFNESS RELATION AND AN IMPROVED SWELLING RATE, A METHOD  
FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE THEREOF ;

Abstracted Patent: US6713561 ;

Publication Date: 2004-03-30 ;

Inventor(s):

BOEHM LUDWIG (DE); BERTHOLD JOACHIM (DE); ENDERLE  
JOHANNES-FRIEDRICH (DE); SCHUBBACH REINHARD (DE) ;

Applicant(s): BASELL POLYOLEFINE GMBH (US) ;

Application Number: US20020088855 20020321 ;

Priority Number(s): DE19991045980 19990924; WO2000EP08817 20000909 ;

IPC Classification: C08F10/02; C08F2/00; C08F23/16; C08L23/00; C08L23/06 ;

Equivalents:

AU7001700, AU769434, BR0014232, CA2387708, DE19945980, EP1228101  
(WO0123446), B1, ES2200919T, JP2003510429T, ZA200202267 ;

ABSTRACT:

The invention relates to a polyethylene moulding compound having a multimodal molecular weight distribution which has an overall density of 3.333/FONT

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/23446 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 10/02,  
2/00, C08L 23/06, C08F 23/16

[DE/DE]; Am Flachsland 54, D-65779 Kelkheim (DE).  
BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstrasse 36, D-65795  
Hattersheim (DE). ENDERLE, Johannes-Friedrich  
[DE/DE]; Spohrstrasse 36, D-60318 Frankfurt (DE).  
SCHUBBACH, Reinhard [DE/DE]; Höhlweg 17,  
D-83346 Bergen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08817

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IN, JP,

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. September 2000 (09.09.2000)

KR, RU, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(30) Angaben zur Priorität:  
199 45 980.0 24. September 1999 (24.09.1999) DE

NL, PT, SE).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, D-77694 Kehl (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BERTHOLD, Joachim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYETHYLENE MOULDING COMPOUND WITH AN IMPROVED ESCR-STIFFNESS RELATION AND AN IMPROVED SWELLING RATE, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYETHYLEN FORMMASSE MIT VERBESSERTER ESCR-STEIFIGKEITSRELATION UND SCHWELLRATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a polyethylene moulding compound with multimodal molar weight distribution. Said moulding compound is provided with a total density of  $\geq 0.940 \text{ g/cm}^3$  and an MFI<sub>190/5</sub> in the range of 0.01 to 10 dg/min. The inventive moulding compound contains 30 to 60 wt. % of low-molecular ethylene homopolymer A which is provided with a viscosity number VZ<sub>A</sub> in the range of 40 to 150 cm<sup>3</sup>/g. The moulding compound also comprises 30 to 65 wt. % of a high-molecular copolymer B consisting of ethylene and an additional olefin with 4 to 10 C-atoms and having a viscosity number VZ<sub>B</sub> in the range of 150 to 800 cm<sup>3</sup>/g. Said moulding compound further comprises 1 to 30 wt. % of ultrahigh-molecular ethylene homopolymer C which is provided with a viscosity number VZ<sub>C</sub> in the range of 900 to 3,000 cm<sup>3</sup>/g. The invention also relates to a method for producing the moulding compound in a three-step process and to the use thereof for producing hollow bodies.

WO 01/23446 A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polyethylen-Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von  $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$  besitzt und einen MFI<sub>190/5</sub> im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min. Die erfindungsgemäße Formmasse enthält eine Menge von 30 bis 60 Gew.-% an niedermolekularem Ethylenhomopolymer A, das eine Viskositätszahl VZ<sub>A</sub> im Bereich von 40 bis 150 cm<sup>3</sup>/g, besitzt, eine Menge von 30 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Copolymer B aus Ethylen und einem weiteren Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen, das eine Viskositätszahl VZ<sub>B</sub> im Bereich von 150 bis 800 cm<sup>3</sup>/g besitzt, und eine Menge von 1 bis 30 Gew.-% an ultrahochmolekularem Ethylenhomopolymer C, das eine Viskositätszahl VZ<sub>C</sub> im Bereich von 900 bis 3000 cm<sup>3</sup>/g besitzt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen der Formmasse in einem Dreistufenprozess und ihre Verwendung für die Herstellung von Hohlkörpern.

Polyethylen Formmasse mit verbesserter ESCR-Steifigkeitsrelation und  
Schwellrate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler

5 Molmassenverteilung und ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmasse in  
Gegenwart eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und Cokatalysator  
über eine mehrstufige aus aufeinanderfolgenden Flüssigphasenpolymerisationen  
bestehenden Reaktionsabfolge und aus der Formmasse durch Blasformextrusion  
hergestellte Hohlkörper.

10

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Formteilen und Behältnis-  
sen verwendet, weil er ein Werkstoff mit geringem Eigengewicht ist, der trotzdem  
eine besonders hohe mechanische Festigkeit, hohe Korrosionsbeständigkeit  
gegenüber Feuchtigkeit und Wasser in Kombination mit Luftsauerstoff und absolut

15 zuverlässige Langzeitbeständigkeit besitzt, und weil Polyethylen eine gute  
chemische Beständigkeit aufweist und insbesondere leicht für Flaschen, Kanister  
und Treibstoffbehälter in Kraftfahrzeugen verarbeitet werden kann.

20 Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die  
eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich unter anderem auch zur  
Herstellung von Rohren eignet.

Ein Rohstoff mit einer noch weiter verbreiterten Molmassenverteilung ist in der US-  
PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt,  
25 der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als  
gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß der  
Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige  
Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen  
30 Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbestän-  
digkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich insbesondere durch eine gute Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig herausragender Spannungsriß-Steifigkeitsrelation aus. Diese Eigenschaftskombination ist von besonderer Bedeutung bei der Her-

5 stellung von Hohlkörpern wie Flaschen, Kanister und Treibstoffbehälter in Kraftfahrzeugen aus Kunststoff. Neben dieser Eigenschaftskombination ist aber für die Herstellung von Hohlkörpern aus Kunststoff eine möglichst hohe Schwellrate der Kunststoffschmelze notwendig, weil die Schwellrate bei der Blasformextrusion unmittelbar dafür verantwortlich ist, dass sich die Wanddickensteuerung, die

10 Ausbildung der Schweißnaht und die Verschweißbarkeit bei der Fertigung im Betrieb optimal einstellen lassen.

Es ist bekannt, dass sich Kunststoffe mit hohen Schwellraten mit sogenannten Phillips-Katalysatoren, das sind Polymerisationskatalysatoren auf Basis von

15 Chromverbindungen, gut erzeugen lassen. Die so hergestellten Kunststoffe besitzen aber eine ungünstige Spannungsriß-Steifigkeitsrelation im Vergleich zu den bekannten Kunststoffen mit bimodaler Molmassenverteilung.

Aus der EP-A-0 797 599 ist ein Verfahren bekannt, das in aufeinanderfolgenden  
20 Gasphasen- und Flüssigphasenpolymerisationen sogar ein Polyethylen mit einer trimodalen Molmassenverteilung liefert. Dieses Polyethylen eignet sich zwar schon sehr gut zur Herstellung von Hohlkörpern in Blasformextrusionsanlagen, es ist jedoch in seinem Verarbeitungsverhalten noch verbessерungswürdig, wegen der noch zu niedrigen Schwellrate der Kunststoffschmelze.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen bekannten Werkstoffen ein noch besseres Verhältnis von Steifigkeit zu Spannungsrißfestigkeit realisieren lässt und die außerdem eine hohe Schwellrate ihrer Schmelze besitzt, die bei der Herstellung von  
30 Hohlkörpern nach dem Blasformextrusionsverfahren nicht nur eine optimale

Wanddickensteuerung zulässt sondern gleichzeitig auch eine hervorragende Schweißnahtausbildung und Wanddickenverteilung ermöglicht.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse der eingangs genannten Gattung,

5 deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 30 bis 60 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 65 bis 30 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 30 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylenhomo- oder -copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der

10 Formmasse.

Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmasse in kaskadierter Suspensionspolymerisation und Hohlkörper aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften.

15 Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von  $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$  und eine breite trimodale Molmassenverteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält geringe Anteile von bis zu 5 Gew.-% an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 10 C-Atomen.

20 Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1 Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder –copolymer C kann gegebenenfalls auch eine Menge von 0 bis 10 Gew.-% an einem oder mehreren der vorstehend genannten Comonomeren enthalten.

25 Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, ausgedrückt als  $MFI_{190/5}$ , im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min und eine Viskositätszahl  $VZ_{\text{ges}}$ , gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C im Bereich von 190 bis 700  $\text{cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise von 250 bis 500  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

30 Die Trimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der drei

Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den aufeinanderfolgenden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Hierbei sind folgende Bandbreiten der in den einzelnen Reaktionsstufen gebildeten Polymeren zu berücksichtigen:

5

Die an dem Polymer nach der ersten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ<sub>1</sub> ist identisch mit der Viskositätszahl VZ<sub>A</sub> des niedermolekularen Polyethylens A und liegt erfindungsgemäß im Bereich von 40 bis 180 cm<sup>3</sup>/g.

10 VZ<sub>B</sub> des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens B lässt sich nach der folgenden mathematischen Formel berechnen:

$$VZ_B = \frac{VZ_2 - w_1 \cdot VZ_1}{I - w_1}$$

wobei w<sub>1</sub> für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das

15 Gesamtgewicht des in den beiden ersten Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung, und VZ<sub>2</sub> für die Viskositätszahl, die an dem Polymer nach der zweiten Polymerisationsstufe gemessen wird. Der für VZ<sub>B</sub> errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 150 bis 800 cm<sup>3</sup>/g.

20 VZ<sub>C</sub> für das in der dritten Polymerisationsstufe gebildete ultrahochmolekulare Homo- oder Copolymer C berechnet sich nach der folgenden mathematischen Formel:

$$VZ_C = \frac{VZ_3 - w_2 \cdot VZ_2}{I - w_2}$$

25 wobei w<sub>2</sub> für den Gewichtsanteil des in den beiden ersten Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in allen drei Stufen gebildeten Polyethylens mit

trimodaler Molmassenverteilung, und  $VZ_3$  für die Viskositätszahl, die an dem Polymer nach der dritten Polymerisationsstufe gemessen wird und die identisch ist mit der oben bereits erwähnten  $VZ_{ges}$ . Der für  $VZ_c$  errechnete Wert liegt erfindungsgemäß im Bereich von 900 bis 3000  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

5

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension oder bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung

10 zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird dreistufig, d.h. in drei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosierter Wasserstoff geregelt wird.

Die für die vorstehend beschriebene kaskadierte Fahrweise erforderliche

15 Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wird durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprechbarkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität. Konkrete Beispiele für einen derart tauglichen Katalystor sind die in der EP-A-0 532 551, der EP-A-0 068  
20 257 und der EP-A-0 401 776 aufgeführten Umsetzungsprodukte von Magnesiumalkoholaten mit Übergangsmetallverbindungen des Titans, Zirkons oder Vanadiums und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I, II oder III des Periodensystems der Elemente.

25 Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärme- stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel,  
30 Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flamm-

schutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von

- 5 Hohlkörpern wie Kraftstoffkanister, chemikalienresistente Gebinde, Kanister, Fässer und Flaschen, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.
- 10 Für die Verarbeitung zu Hohlkörpern können sowohl konventionelle Einschneckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingenutetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit einer Länge von 25 bis 30 D (D = Durchmesser). Die Dekompressionsschnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperaturunterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der die durch Scherung entstandenen Relaxationsspannungen abgebaut werden sollen.

**Beispiel 1 (erfindungsgemäß):**

- 20 Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Ziegler Katalysator, ausreichend Suspensionsmittel, Ethylen und Wasserstoff eingespeist. Die Menge an Ethylen und Wasserstoff wurde so eingestellt, dass auf neun Volumenteile Ethylen ein Volumenteil Wasserstoff entfiel.

Der Katalysator war ein Ziegler Katalysator, wie er in Beispiel 2 der WO 91/18934 beschrieben ist, der dort die Katalysator Komponente a mit der Operations-Nummer 2.2 hatte, und der zusammen mit einem Cokatalysator aus einer metallorganischen

- 30 Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems der

Elemente zugegeben wird.

In den ersten Reaktor wurden der Katalysator mit dem Cokatalysator und Triethylamin im Verhältnis 1:10 (mol/mol) kontinuierlich zudosiert.

5

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 76 °C und einem Druck von 0,78 MPa über eine Zeitdauer von 3,3 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 67 bis 68 Vol.-% durchgeführt.

10 Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 5 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 5 Volumenteile angehoben worden war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

15

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84 °C und einem Druck von 0,5 MPa über eine Zeitdauer von 54 min durchgeführt.

20 Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde über eine weitere H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung, mit der die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum des dritten Reaktors auf ≤ 5 Vol.-% eingestellt wird, in den dritten Reaktor überführt.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 47 °C und einem Druck von ≤ 0,23 MPa über eine Zeitdauer von 30 min durchgeführt.

25

Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wurde nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen der Granulierung zugeführt.

30 Die für die Polyethlen Formmasse hergestellt nach Beispiel 1 geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile w<sub>A</sub>, w<sub>B</sub> und w<sub>C</sub> an Polymer A, B und C sind zusammen mit

den entsprechenden Daten der nach den folgenden Beispielen 2 bis 4 hergestellten Formmassen in der später aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

5

Beispiel 1 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt:

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 82 °C und einem Druck von 0,89 MPa über eine Zeitdauer von 2,6 h bei einem Wasserstoffgehalt von 68 Vol.-% im Gasraum des Reaktors durchgeführt.

10

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 10 Volumenteile im Gasraum des Reaktors reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,7 Volumenteile im Gasraum des Reaktors angehoben worden war. Die Reduzierung der Menge an

15 Wasserstoff erfolgte wieder über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 0,37 MPa über eine Zeitdauer von 66 min durchgeführt.

20 Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum des dritten Reaktors auf 0,6 Vol.-% und die an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,8 Vol.-% eingestellt.

25 Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 0,15 MPa über eine Zeitdauer von 36 min durchgeführt.

Die für die nach Beispiel 2 hergestellte Polyethylen Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile w<sub>A</sub>, w<sub>B</sub> und w<sub>C</sub> an Polymer A, B und C sind zusammen mit den entsprechenden Daten der nach den anderen Beispielen hergestellten Formmassen in der später aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

**Beispiel 3 (erfindungsgemäß)**

Beispiel 2 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt:

5 Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 0,74 MPa über eine Zeitspanne von 2,1 h bei einem Wasserstoffgehalt von 65 Vol.-% im Gasraum des Reaktors durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor

10 überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 4,1 Volumeneile im Gasraum des Reaktors reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,1 Volumeneile im Gasraum des Reaktors angehoben worden war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte wieder über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

15 Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 0,24 MPa über eine Zeitspanne von 54 min durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum des dritten Reaktors auf 1,1 Vol.-% und

20 die an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,8 Vol.-% eingestellt.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 0,12 MPa über eine Zeitspanne von 30 min durchgeführt.

25 Die für die nach Beispiel 3 hergestellte Polyethylen Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile w<sub>A</sub>, w<sub>B</sub> und w<sub>C</sub> an Polymer A, B und C sind zusammen mit den entsprechenden Daten der nach den anderen Beispielen hergestellten Formmassen in der später aufgeföhrten Tabelle 1 angegeben.

**Beispiel 4 (erfindungsgemäß)**

Beispiel 3 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt:

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80 °C und

5 einem Druck von 0,82 MPa über eine Zeitdauer von 2,2 h bei einem Wasserstoffgehalt von 74 Vol.-% im Gasraum des Reaktors durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 4,0 Volumenteile im Gasraum des

10 Reaktors reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,3 Volumenteile im Gasraum des Reaktors angehoben worden war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte wieder über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80 °C

15 und einem Druck von 0,20 MPa über eine Zeitdauer von 54 min durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum des dritten Reaktors auf 1,0 Vol.-% und die an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,0 Vol.-% eingestellt.

20

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 0,08 MPa über eine Zeitdauer von 30 min durchgeführt.

Die für die nach Beispiel 2 hergestellte Polyethylen Formmasse geltenden

25 Viskositätszahlen und Mengenanteile w<sub>A</sub>, w<sub>B</sub> und w<sub>C</sub> an Polymer A, B und C sind zusammen mit den entsprechenden Daten der nach den anderen Beispielen hergestellten Formmassen in der später aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

**Vergleichsbeispiel (VB):**

30

Beispiel 1 wurde nachgestellt, jedoch mit dem Unterschied, dass nach der zweiten Reaktionsstufe die Polymerisation abgebrochen wurde.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84 °C und  
5 einem Druck von 0,90 MPa über eine Zeitdauer von 4,2 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 76 Vol.-% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 3,0 Volumenteile im Gasraum des  
10 Reaktors reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,9 Volumenteile im Gasraum des Reaktors angehoben worden war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte wieder über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C  
15 und einem Druck von 0,21 MPa über eine Zeitdauer von 80 min durchgeführt.

Dabei entstand ein Polyethylen mit einer bimodalen Molmassenverteilung, wie es dem Stand der Technik nach der EP-A 603 935 entspricht.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	VB
W <sub>A</sub>	0,35	0,45	0,55	0,55	0,52
W <sub>B</sub>	0,55	0,45	0,35	0,35	0,48
W <sub>C</sub>	0,10	0,10	0,10	0,10	0
VZ <sub>1</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	80	80	100	60	55
MFR(2)	3,5	2,3	2,3	2,0	0,7
MFR(3)	1,2	0,7	0,55	0,56	---
MFR/5 [g/10']	1,07	0,55	0,30	0,36	0,4
MFR/21,6 [g/10']	17,9	11	9,5	13,8	13,4
FRR 21,6/5	17	20	31,6	36,3	33,6
VZ <sub>ges</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	306	325	392	373	329
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,954	0,952	0,953	0,954	0,954
BZ 0°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	9,6	10,7	12,6	7,8	6
BKM [N/mm <sup>2</sup> ]	1270	1200	1240	1280	1275
SR-Rheometer [%]	200	151	153	143	91
SRB [h]	3,7	16	54,2	54,1	39

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 1 haben die folgende Bedeutung:

5

- BKM = Biegekriechmodul, gemessen nach ISO 54852-Z4 in N/mm<sup>2</sup> als Einminutenwert,
- SRB = Spannungsrißbeständigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse. Sie wird nach einer internen Messmethode ermittelt. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben. Diese Publikation zeigt, dass zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht.
- 10 15 Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrissförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 3,5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte heraus gesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (dargestellt in Abbildung 5 in der Publikation von Fleißner) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.
- 20 25 30 BZ = Bruchzähigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse. Sie wird ebenfalls nach einer internen Messmethode an Probestäben mit den Abmessungen 10 x 10 x 80 mm, die aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt wurden, bestimmt. In der bereits erwähnten Kerbvorrichtung werden sechs dieser Probestäbe mit der Rasierklinge in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm. Die Durchführung der Messung entspricht weitgehend der Charpy-

Messprozedur nach ISO 179 bei veränderten Probekörpern und veränderter Schlaggeometrie (Widerlagerabstand). Alle Probekörper werden über eine Zeitdauer von 2 bis 3 h auf die Messtemperatur von 0 °C temperiert. Man legt dann einen Probekörper zügig auf das Widerlager eines Pendelschlagwerks gemäß ISO 179. Der Widerlagerabstand beträgt 60 mm. Der Fall des 2 J Hammers wird ausgelöst, wobei der Fallwinkel auf 160 °, die Pendellänge auf 225 mm und die Auftreffgeschwindigkeit auf 2,93 m/sec eingestellt wird. Zur Auswertung der Messung wird der Quotient aus verbrauchter Schlagenergie und Anfangsquerschnittsfläche an der Kerbe  $a_{FM}$  in mJ/mm² berechnet. Dabei können nur Werte bei vollständigem Bruch und Scharnierbruch als Grundlage für einen gemeinsamen Mittelwert dienen (siehe ISO 179).

- SR = Schwellrate, gemessen in einem Hochdruckkapillarrheometer bei einer Scherrate von 1440 1/s in einer 2/2 Rundlochdüse mit einem konischen Einlauf (Winkel = 15 °) bei einer Temperatur von 190 °C.

Die Messwerte zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäße Formmasse durchweg zu besseren Festigkeitseigenschaften führte und sich auch bei der Herstellung besser verarbeiten ließ.

Tabelle 2

Für die Hohlkörper-Prüfung wurden auf Bekum BAE 3 500 ml Rundflaschen unter folgenden Bedingungen und mit folgendem Ergebnis hergestellt:

Beispiel	1	2	3	4	VB 1
Grundspalt	150	150	150	150	200
Drehzahl [u/min]	17,7	17,7	17,7	17,7	-
Blaszeit [sec]	15	14,0	12,0	11,2	12
Gewicht [g]	41,4	37,4	36,0	35,6	38
Wanddicke [mm]	1,2	1,00	0,90	0,85	-
Schweißnaht- dicke [mm]	2,0	2,0	1,0	1,0	(0,5) (V-Kerbe)
Schmelzbruch [Note]	2	2	2	2	2
Stippen [Note]	2	2	2	3	1
Bemerkung	matt	matt	matt	matt	matt

5

Man sieht, dass die Formmasse nach dem Vergleichsbeispiel eine zu dünne Schweißnaht bildet, die zudem noch eine V-Kerbe aufweist, was eine Schwachstelle darstellt, die unter Druckbelastung aufplatzen kann.

## Patentansprüche

1. Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine  
5 Gesamtdichte von  $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$  besitzt und einen  $\text{MFI}_{190/5}$  im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Menge von 30 bis 60 Gew.-% an niedermolekularem Ethylenhomopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl  $VZ_A$  im Bereich von 40 bis 150  $\text{cm}^3/\text{g}$ , besitzt, eine Menge von 30 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Copolymer B aus Ethylen und einem  
10 weiteren Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen, das eine Viskositätszahl  $VZ_B$  im Bereich von 150 bis 800  $\text{cm}^3/\text{g}$ , besitzt, und eine Menge von 1 bis 30 Gew.-% an ultrahochmolekularem Ethylenhomo- oder -copolymer C, das eine Viskositätszahl  $VZ_C$  im Bereich von 900 bis 3000  $\text{cm}^3/\text{g}$  besitzt.
- 15 2. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine hervorragende Verarbeitbarkeit zu Hohlkörpern besitzt, ausgedrückt durch eine Schwellrate im Bereich von 100 bis 300 %.
- 20 3. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation  
25 dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylens jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.
- 30 4. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 zur Herstellung von Hohlkörpern wie Kraftstoffbehälter, Kanister, Fässer oder Flaschen, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im

Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08817

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08F10/02 C08F2/00 C08L23/06 C08F23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 056 996 A (ASAHI CHEMICAL IND) 25 March 1981 (1981-03-25) the whole document ---	1-4
X	EP 0 129 312 A (ASAHI CHEMICAL IND) 27 December 1984 (1984-12-27) page 21, line 2 - line 22; claims; examples ---	1-4
X	US 5 422 400 A (KAMIYAMA SAKAE ET AL) 6 June 1995 (1995-06-06) claims ---	1,3
A	EP 0 905 151 A (FINA RESEARCH) 31 March 1999 (1999-03-31) claims; examples ---	1-4 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

30 November 2000

Date of mailing of the international search report

06/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP 00/08817

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 338 589 A (BOEHM LUDWIG ET AL) 16 August 1994 (1994-08-16) cited in the application claims -----	1-4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08817

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2056996	A 25-03-1981	JP 1282819 C JP 56032506 A JP 59010724 B BE 884866 A BR 8005307 A CA 1138148 A DE 3031540 A FR 2463791 A IT 1193551 B NL 8004745 A,C US 4336352 A		27-09-1985 02-04-1981 10-03-1984 16-12-1980 04-03-1981 21-12-1982 09-04-1981 27-02-1981 08-07-1988 26-02-1981 22-06-1982
EP 0129312	A 27-12-1984	JP 1012777 B JP 1612249 C JP 59196345 A JP 1012778 B JP 1612250 C JP 59196346 A JP 60036546 A JP 1012781 B JP 1612255 C JP 60036547 A CA 1218181 A DE 3470168 D US 4536550 A		02-03-1989 30-07-1991 07-11-1984 02-03-1989 30-07-1991 07-11-1984 25-02-1985 02-03-1989 30-07-1991 25-02-1985 17-02-1987 05-05-1988 20-08-1985
US 5422400	A 06-06-1995	JP 2716615 B JP 5117322 A		18-02-1998 14-05-1993
EP 0905151	A 31-03-1999	EP 0905153 A JP 11189605 A		31-03-1999 13-07-1999
US 5338589	A 16-08-1994	AT 142672 T CA 2070470 A DE 59207090 D EP 0517222 A ES 2094255 T SG 52612 A		15-09-1996 06-12-1992 17-10-1996 09-12-1992 16-01-1997 28-09-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/08817

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F10/02 C08F2/00 C08L23/06 C08F23/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 056 996 A (ASAHI CHEMICAL IND) 25. März 1981 (1981-03-25) das ganze Dokument ---	1-4
X	EP 0 129 312 A (ASAHI CHEMICAL IND) 27. Dezember 1984 (1984-12-27) Seite 21, Zeile 2 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele ---	1-4
X	US 5 422 400 A (KAMIYAMA SAKAE ET AL) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Ansprüche ---	1,3
A	EP 0 905 151 A (FINA RESEARCH) 31. März 1999 (1999-03-31) Ansprüche; Beispiele ---	1-4
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/08817

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 338 589 A (BOEHM LUDWIG ET AL) 16. August 1994 (1994-08-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-4.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08817

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2056996 A	25-03-1981	JP	1282819 C	27-09-1985
		JP	56032506 A	02-04-1981
		JP	59010724 B	10-03-1984
		BE	884866 A	16-12-1980
		BR	8005307 A	04-03-1981
		CA	1138148 A	21-12-1982
		DE	3031540 A	09-04-1981
		FR	2463791 A	27-02-1981
		IT	1193551 B	08-07-1988
		NL	8004745 A,C	26-02-1981
		US	4336352 A	22-06-1982
EP 0129312 A	27-12-1984	JP	1012777 B	02-03-1989
		JP	1612249 C	30-07-1991
		JP	59196345 A	07-11-1984
		JP	1012778 B	02-03-1989
		JP	1612250 C	30-07-1991
		JP	59196346 A	07-11-1984
		JP	60036546 A	25-02-1985
		JP	1012781 B	02-03-1989
		JP	1612255 C	30-07-1991
		JP	60036547 A	25-02-1985
		CA	1218181 A	17-02-1987
		DE	3470168 D	05-05-1988
		US	4536550 A	20-08-1985
US 5422400 A	06-06-1995	JP	2716615 B	18-02-1998
		JP	5117322 A	14-05-1993
EP 0905151 A	31-03-1999	EP	0905153 A	31-03-1999
		JP	11189605 A	13-07-1999
US 5338589 A	16-08-1994	AT	142672 T	15-09-1996
		CA	2070470 A	06-12-1992
		DE	59207090 D	17-10-1996
		EP	0517222 A	09-12-1992
		ES	2094255 T	16-01-1997
		SG	52612 A	28-09-1998